

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

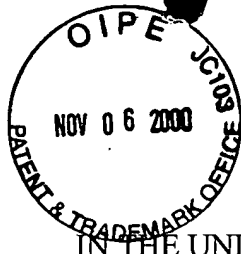
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



A33291 PCT USA - 072849/0111

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Yoo et al.

Serial No. : 09/581,804

Group Art Unit: 1713

Filed : June 16, 2000

For : THERMOPLASTIC TRANSPARENT RESIN
COMPOSITION AND METHOD OF
MANUFACTURING SAME

RECEIVED
NOV - 8 2000
TECHNOLOGY CENTER 1700

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

A claim for priority is hereby made under the provisions of 35 U.S.C. § 119 for the above-identified PCT application based upon Korean application 1998-45699 filed October 29, 1998, and International Application PCT/KR99/00101 filed March 4, 1999.

Respectfully submitted,

Ronald B. Hildreth
Patent Office Reg. No. 19,498

(212) 408-2544
Attorney for Applicant

Baker Botts L.L.P.
30 Rockefeller Plaza

THIS PAGE BLANK (USPTO)

04.3.1999.

REC'D 19 MAR 1999

WIPO PCT

09/581804

대한민국 특허청 #3

KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE09/13/00
JRO

KR 99/101

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

PRIORITY DOCUMENT

출원번호 : 1998년 특허출원 제45699호
Application Number

출원년월일 : 1998년 10월 29일
Date of Application

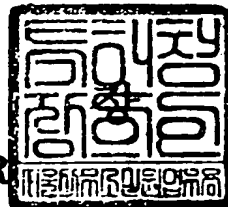
출원인 : 주식회사엘지화학
Applicant(s)



1999년 3월 4일

특허청

COMMISSIONER



방식심사관	담 당	심 사 관

【서류명】 특허출원서

【수신처】 특허청장 귀하

【원서번호】 2

【제출일자】 1998.10.29

【발명의 국문명칭】 열가소성 투명 수지 조성물 및 그의 제조방법

【발명의 영문명칭】 TRANSPARENT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITIONS AND
PROCESS FOR PREPARING THEREOF

【출원인】

【국문명칭】 주식회사 엘지화학

【영문명칭】 LG CHEMICAL LTD.

【대표자】 성재갑

【출원인코드】 12500419

【출원인구분】 국내상법상법인

【전화번호】 042-860-8816

【우편번호】 150-010

【주소】 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지

【국적】 KR

【대리인】

【성명】 김성기

【대리인코드】 A384

【전화번호】 02-3458-0800

【우편번호】 135-080

【주소】 서울특별시 강남구 역삼동 825-33

【대리인】

【성명】 송병옥

【대리인코드】 G082

【전화번호】 02-3458-0800

【우편번호】 135-080

【주소】 서울특별시 강남구 역삼동 825-33

【발명자】

【국문성명】 유근훈

【영문성명】 Y00, Keon Hoon

【주민등록번호】 640726-1796518

【우편번호】 305-333

【주소】 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 123동 801호

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 신양현

【영문성명】 SHIN, Yang Hyun

【주민등록번호】 680204-1458317

【우편번호】 555-050

【주소】 전라남도 여천시 안산동 29번지

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 이찬홍

【영문성명】 LEE, Chan Hong

【주민등록번호】 531108-1093712

【우편번호】 305-345

【주소】 대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 102동 901호

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

김성기 (인)

대리인

송병욱 (인)

【수수료】

【기본출원료】	19 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	0 항	0 원
【합계】		29,000 원

- 【첨부서류】**
1. 요약서, 명세서(및 도면) 각 1통
 2. 출원서 부분, 요약서, 명세서(및 도면)을 포함하는 FD부분 1통
 3. 위임장(및 동 번역문)
 4. 3의 위임장은 동일자 특허출원 제(1)호에 첨부한 것 원용

【요약서】

【요약】

본 발명은 투명성이 우수한 열가소성 투명 수지 제조 방법에 관한 것으로서, 평균 입경이 600-1500 Å이고 겔 함량이 70-95 %이며 팽윤지수가 12-30인 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 및 평균 입경이 2600-5000 Å이고 겔 함량이 70-95 %이며 팽윤지수가 12-30인 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스에 메타크릴산 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물, 방향족비닐 화합물 및 비닐시안 화합물인 단량체를 그라프트 중합시켜 제조된 열가소성 수지는 소구경 및 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 혼합물을 사용하고, 도입되는 각 성분들의 함량을 조절하여 폴리부타디엔의 굴절률과 여기에 그라프팅 되는 메타크릴산 또는 아크릴산 알킬에스테르, 방향족비닐, 비닐시안 혼합물의 굴절률을 최적화 하여 내충격성, 내약품성, 가공성 등이 우수하고 투명성이 극히 우수하다.

【명세서】

【발명의 명칭】

열가소성 투명 수지 조성물 및 그의 제조 방법

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

[산업상 이용분야]

본 발명은 투명성이 우수한 열가소성 투명 수지 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 적절한 젤 함량을 가지는 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스와 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 혼합물에 메타크릴산 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물, 방향족비닐 화합물, 비닐시안 화합물을 그래프트 공중합시킬 때 단량체 혼합비 조절에 의하여 굴절률을 최적화 시켜 내충격성, 내약품성, 가공성 등이 우수하고 투명성이 극히 우수한 열가소성 투명 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

최근 들어 산업이 선진화되고 생활이 다양해짐에 따라, 제품 모델의 차별화를 활발히 추진하기 위하여 사용되는 소재에 투명성 등과 같은 고기능성을 부여하는 연구가 많이 진행되고 있다. 이와 같이 소재에 투명성을 부여하기 위한 연구의 예로는 PCS 투영창, 세탁 내용물을 볼 수 있는 세탁기 커버, 컴퓨터 모니터의 내부 부품을 볼 수 있는 모니터 하우징, 게임기 하우징, 가전제품 투명창, 사무기기 투명창 등을 들 수 있다. 그러나 기존에 이들 부품에 사용되는 아크릴로니트릴 - 부

타디엔 - 스티렌(이하 ABS라 함) 공중합체 수지는 내충격성, 내약품성, 가공성 및 표면광택성 등의 품질은 우수하지만, 수지의 특성상 불투명한 소재여서 투명성이 요구되는 소재에는 사용상 한계를 가진다.

지금까지 플라스틱 소재에 투명성을 부여하는 기술로는

- 1) 투명한 폴리카보네이트 수지를 사용하는 방법,
- 2) 투명한 PMMA(polymethylmethacrylate) 수지에 내충격성을 부여하는 방법
(미국특허 3,787,522호, 일본특허 소 63-42940호),
- 3) HIPS(high impact polystyrene) 수지에 투명성을 부여하는 방법(유럽특허 0,703,252호)

등이 알려져 있다.

그러나 폴리카보네이트 수지를 사용하는 방법은 투명성과 상온 내충격성이 우수한 장점이 있으나, 내약품성이 약하고 저온 내충격성이 좋지 못한 문제점을 가지며, 가공성이 부족하여 대형부품에는 적용상 한계를 가진다. 또한, PMMA를 사용하는 방법은 투명성과 가공성은 우수하지만, 내충격성이 극히 약하여 적용상 한계를 가지며, HIPS를 사용하는 방법은 내화특성과 내스크래치성이 저하되는 문제점을 가진다.

미국특허 4,767,833호에서는 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 SBR(styrene-butadiene rubber) 고무 라텍스에 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴로니트릴 등의 단량체를 그라프트 공중합시켜 내충격성, 내화특성, 가공성 등이 우수한 투명수지를 제조하는 방법을 제안하였으나, 이 방법은 저온 내충격성이 좋

지 못하고 극히 투명한 수지를 얻는데 한계가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명은 상온 및 저온에서의 내충격성, 내약품성, 가공성 및 표면광택성이 우수하고, 투명성이 뛰어난 열가소성 수지를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 3-15 중량부, 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 5-25 중량부, 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 40-70 중량부, 방향족비닐 화합물 15-30 중량부 및 비닐시안 화합물 1-20 중량부를 포함하는 열가소성 투명 수지 조성물을 제공한다.

또한 본 발명은 a) 중합개시제를 사용하여 부타디엔을 55-70 °C에서 반응시켜 평균 입경이 600-1500 Å이고, 겔 함량이 70-95 %이며 팽윤지수가 12-30인 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스를 제조하는 단계, b) 상기 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 입자를 비대화시켜 입경이 2600-5000 Å이고, 겔 함량이 70-95 %이며 팽윤지수가 12-30인 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스를 제조하는 단계 및 c) 상기 단계 a)에서 제조된 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 3-15 중량부, 상기 단계 b)에서 제조된 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 5-25 중량부, 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 40-70 중량부, 방향족비닐 화합물

15-30 중량부 및 비닐시안 화합물 1-20 중량부를 연속 또는 분할 투여하여 65-80 ℃에서 그라프트 공중합시키는 단계를 포함하는 열가소성 투명 수지의 제조 방법을 제공한다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명자들은 내충격성, 내약품성, 가공성, 표면광택성 및 투명성이 우수한 열가소성 수지를 제공하기 위하여 연구한 결과, 우수한 내약품성을 부여하는 아크릴로니트릴 성분, 우수한 내충격성을 부여하는 부타디엔 성분, 우수한 가공성을 부여하는 스티렌 성분으로 이루어지는 ABS 수지를 제조할 때 메틸메타크릴레이트 성분을 도입하고, 도입되는 각 성분들의 함량과 혼합비를 조절하여 폴리부타디엔 고무 라텍스의 굴절률과 여기에 그라프팅 되는 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴로니트릴 등의 혼합물의 굴절률을 최적화 함으로써 내충격성, 내약품성, 가공성이 우수하고 투명성이 극히 우수한 열가소성 투명 수지를 제조하게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명의 열가소성 투명 수지는 입경이 600 Å 내지 1500 Å이고 겔 함량이 70 % 내지 95 %이며 팽윤지수가 12 내지 30인 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스와 입경이 2600 Å 내지 5000 Å이고 겔 함량이 70 % 내지 95 %이며 팽윤지수가 12 내지 30인 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 혼합물 및 이에 그라프트 되는 단량체로서 메타아크릴산 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물, 방향족비닐 화합물, 비닐시안 화합물을 유화중합 방법으로 그라프트 공중합시켜 제조한다.

본 발명에서 사용되는 폴리부타디엔 고무 라텍스의 입경과 겔 함량은 제품의

투명성과 충격강도 등의 물성에 큰 영향을 미치므로 적절한 사용량과 혼합비의 선택이 중요하다. 즉, 고무 라텍스 입경이 작을수록 투명성은 우수하나 충격강도와 유동성이 저하되며, 입경이 클수록 충격강도가 우수하나 투명성은 저하되므로, 투명성과 충격강도를 동시에 향상시키기 위해서는 소구경 입경과 대구경 입경을 가지는 고무 라텍스의 적절한 사용 혼합비를 선택하는 것이 중요하다. 또한 고무 라텍스의 겔 함량이 낮으면 그라프트 반응시 단량체가 고무 라텍스에 많이 팽윤 (swelling) 되어 겔보기 입경이 커지므로 투명성이 저하되나 충격강도는 향상되며, 겔 함량이 지나치게 높으면 적게 팽윤 되어 투명성은 우수하나 외부충격시 충격흡수력이 저하되어 내충격성이 저하된다.

또한, 본 발명에 사용되는 단량체 혼합물의 굴절률은 투명성에 절대적인 영향을 미치며, 굴절률은 단량체의 사용량과 혼합비에 의해 조절된다. 즉, 폴리부타디엔의 굴절률은 1.518 정도이므로 투명성을 가지기 위해서 그라프트 되는 성분 전체의 굴절률이 이와 유사해야 한다. 이때 사용되는 각 성분의 굴절률은 메틸메타크릴레이트가 1.49, 스티렌이 1.59, 아크릴로니트릴이 1.518 정도이다.

그라프팅 중합 반응시에 각 성분의 그라프트 첨가 방법은 각 성분을 일괄 투여하는 방법과 전량 또는 일부를 순차적으로 연속 투여하는 방법을 사용할 수 있는데, 본 발명에서는 일괄 투여와 연속 투여 방법을 조절하여 사용하는 복합형태를 취한다.

본 발명의 열가소성 투명 수지를 제조하는 방법은 다음과 같다.

1) 폴리부타디엔 고무 라텍스 제조 공정

a) 소구경 고무 라텍스 제조 공정

1,3-부타디엔 100 중량부, 유화제 1 내지 4 중량부, 중합개시제 0.1 내지 0.6 중량부, 전해질 0.1 내지 1.0 중량부, 분자량조절제 0.1 내지 0.5 중량부 및 이온교환수 90 내지 130 중량부를 일괄 투여하여 50 내지 65 ℃에서 7 내지 12 시간 동안 반응시킨 다음, 분자량조절제 0.05 내지 1.2 중량부를 추가로 일괄 투여하여 55 내지 70 ℃에서 5 내지 15 시간 동안 반응시켜 평균 입경이 600 Å 내지 1500 Å이고 겔 함량이 70 % 내지 95 %이며 팽윤지수가 12 내지 30인 소구경 폴리 부타디엔 고무 라텍스를 제조한다.

본 발명에 사용되는 유화제로는 알킬아릴 설퍼네이트, 알칼리메틸 알킬 설퍼네이트, 설퍼네이트화된 알킬에스테르, 지방산의 비누, 로진산의 알칼리염 등이 있으며, 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다.

중합개시제로는 수용성 퍼설퍼이트나 퍼옥시 화합물을 이용할 수 있고 산화환원계 화합물도 사용 가능하다. 가장 적절한 수용성 퍼설퍼이트는 나트륨 및 칼륨 퍼설퍼이트이고, 지용성 중합개시제로는 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠하이드로퍼옥사이드, 아조비스 이소부틸니트릴, 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드, 파라메탄 하이드로퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

전해질로는 KCl, NaCl, KHCO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, KHSO₃, NaHSO₃, K₄P₂O₇, K₃PO₄, Na₃PO₄, K₂HPO₄, Na₂HPO₄ 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 분자량조절제로는 주로 메르캅탄류를 사용한다.

중합온도는 고무 라텍스의 겔 함량 및 팽윤지수를 조정하는데 매우 중요하며 이때 개시제 선정도 고려하여야 한다.

b) 대구경 고무 라텍스 제조 공정(소구경 고무 라텍스 용착 공정)

입경이 600 Å 내지 1500 Å이고 겔 함량이 70 % 내지 95 %이며 팽윤지수가 12 내지 30인 소구경 고무 라텍스 100 중량부에 아세트산 수용액 3.0 내지 4.0 중량부를 1시간 동안 서서히 투여하여 입자를 비대화 시킨 다음 교반을 중단하여 입경이 2600 Å 내지 5000 Å이고 겔 함량이 70 % 내지 95 %이며 팽윤지수가 12 내지 30인 대구경 고무 라텍스를 제조한다. 내충격성을 부여하기 위해 사용되는 대구경 고무 라텍스는 직접중합법에 의해서도 제조할 수 있으나(일본특허 특개소 56-136807), 직접중합법은 반응시간이 오래 걸리고 높은 겔 함량을 가지는 대구경 고무 라텍스를 얻는데 한계를 가진다. 따라서 겔 함량이 높은 대구경 고무 라텍스를 짧은 시간 내에 제조하기 위해서는 상기한 바와 같이 겔 함량이 높은 소구경 고무 라텍스를 먼저 제조하고 이들에 산성물질을 첨가해 입자를 비대화 시켜 대구경 고무 라텍스를 제조하는 방법이 바람직하다.

2) 그래프트 공중합체 제조 공정

상기 방법으로 제조된 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 3 내지 15 중량부와 대구경 고무 라텍스 5 내지 25 중량부 혼합물에 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 40 내지 70 중량부, 방향족비닐 화합물 15 내지 30 중량부, 비닐시안 화합물 1 내지 20 중량부, 유화제 0.2 내지 0.6 중량부, 분자량조절제 0.2 내지 0.6 중량부, 중합개시제 0.05 내지 0.3 중량부 등을 이용하

여 그라프트 공중합시킨다.

이때 중합온도는 65 ℃ 내지 80 ℃가 적당하며, 중합시간은 4 내지 7 시간이 적당하다. 중합반응에서 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 및 아크릴산 알킬에스테르 화합물로는 메틸메타크릴레이트를 사용할 수 있고, 방향족비닐 화합물로는 스티렌, α -메틸스티렌, o-에틸스티렌, p-에틸스티렌, 비닐톨루엔 등을 사용할 수 있으며, 비닐시안 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다.

중합반응에 사용되는 유화제는 알킬아릴 설포네이트, 알칼리메틸알킬 설페이트, 설포네이트화된 알킬에스테르, 지방산의 비누, 로진산의 알칼리 염 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 분자량조절제로는 3급 도데실메르캅탄을 주로 사용하며, 중합개시제로는 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 과황산염 등과 같은 과산화물과 소디움포름알데히드 술폭실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산제1 철, 텍스트로즈, 피롤린산나트륨, 아황산나트륨 등과 같은 환원제와의 혼합물로 된 산화-환원 촉매계를 사용할 수 있다.

중합 종료 후 수득된 라텍스의 중합 전환율은 98 % 이상이고 이 라텍스에 산화방지제 및 안정제를 투여하여 80 ℃ 이상의 온도에서 염화칼슘 수용액으로 응집시킨 후 탈수 및 건조시켜 분말을 얻는다.

이와 같이 제조한 그라프트 공중합체 라텍스의 안정성 여부는 하기 수학적 1과 같이 고휘 응고분(%)을 측정하여 판단한다.

[수학식 1]

고형 응고분(%) = 반응조 내의 생성응고물 무게(g) / 총고무 및 단량체의 무게 × 100

고형응고분이 0.7% 이상일 때는 라텍스 안정성이 극히 떨어지며 다량의 응고물로 인해 본 발명에 적합한 그래프트 공중합체를 얻기 힘들다.

얻어진 분말에 산화방지제 및 안정제를 투입한 후 200 ℃ 내지 230 ℃에서 2축 압출 혼련기를 이용하여 펠렛을 제조하고 이 펠렛을 다시 사출하여 그 물성을 측정한다.

본 발명에서 단량체의 혼합비는 투명성을 가지는 수지를 얻기 위해서 매우 중요하며 혼합비에 따라서 굴절률이 달라진다. 즉 폴리부타디엔 고무 라텍스의 굴절률이 1.518 정도이므로 여기에 그래프트 되는 화합물의 전체 굴절률도 이와 유사하게 1.510-1.526 범위이어야 하며, 1.513-1.521 범위가 더욱 바람직하다. 전체 화합물의 굴절률이 1.510 미만이거나 1.527을 초과하면 본 발명에 적합치 않다.

[실시예]

실시예 1

1) 폴리부타디엔 고무 라텍스 제조

a) 소구경 고무 라텍스 제조

질소 치환된 중합 반응기(오토클레이브)에 이온교환수 110 중량부, 단량체로 1,3-부타디엔 100 중량부, 유화제로 로진산 칼륨염 1.2 중량부, 올레인산 포타슘염 1.5 중량부, 전해질로 탄산나트륨(Na_2CO_3) 0.1 중량부, 탄산수소칼륨(KHCO_3) 0.5 중

량부, 분자량조절제로 3급 도데실메르캡탄(TDDM) 0.3 중량부를 일괄투여하고 반응 온도를 55℃로 올린 다음 개시제로 과황산칼륨 0.3 중량부를 일괄 투여하여 반응을 개시시키고 10시간 동안 반응시킨 후 3급 도데실메르캡탄 0.05 중량부를 다시 추가 투여하여 65℃에서 8시간 동안 반응시킨 후 반응을 종료하고, 얻어진 고무 라텍스를 분석하였다. 고무 라텍스의 분석방법은 다음과 같다.

ㄱ) 겔 함량 및 팽윤지수

고무 라텍스를 묶은 산이나 금속염을 사용하여 응고한 후 세척하여 60 ℃의 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조한 다음 얻어진 고무 덩어리를 가위로 잘게 자른 후 1 g의 고무 절편을 톨루엔 100 g 에 넣고 48 시간 동안 실온의 암실에서 보관한 후 졸과 겔로 분리하고 하기 수학적 2 및 수학적 3에 따라 겔 함량 및 팽윤지수를 측정한다.

[수학적 2]

$$\text{겔 함량(\%)} = \text{불용분(겔)의 무게} / \text{시료의 무게} \times 100$$

[수학적 3]

$$\text{팽윤지수} = \text{팽윤된 겔의 무게} / \text{겔의 무게}$$

ㄴ) 입경

다이나믹 레이저라이트 스케트링법으로 Nicomp 370 HPL을 이용하여 측정하였다.

상기한 방법에 따라 측정한 고무 라텍스의 입경은 1000 Å였고 겔 함량은 90 %, 팽윤지수는 18 정도 였다.

b) 대구경 고무 라텍스 제조(소구경 고무 라텍스 용착)

상기 과정에서 제조된 소구경 고무 라텍스 100 중량부를 반응조에 투입하고 10 rpm의 교반속도 및 30 ℃의 온도에서 7 %의 아세트산 수용액 3.5 중량부를 1 시간 동안 서서히 투입한 후 교반을 중단시키고 30 분 동안 방치하여 대구경 고무 라텍스를 제조하였다. 이와 같이 용착공정으로 얻어진 대구경 고무 라텍스의 입경은 3000 Å 이었고 겔 함량은 90 %, 팽윤지수는 17이었다.

2) 그래프트 공중합체 제조 공정

질소 치환된 중합 반응기에 상기 방법으로 제조된 소구경 고무 라텍스 8 중량부와 대구경 고무 라텍스 10 중량부의 혼합물에 표 1의 실시예 1의 성분, 즉 이온교환수 90 중량부, 올레인산나트륨 유화제 0.2 중량부, 메틸메타크릴레이트 11.98 중량부, 스티렌 4.52 중량부, 아크릴로니트릴 4 중량부, 3급 도데실메르캅탄 0.2 중량부, 피로인산나트륨 0.048 중량부, 텍스트로즈 0.012 중량부, 황산제1 철 0.001 중량부, 큐멘하이드로 퍼옥사이드 0.04 중량부를 50 ℃에서 일괄투여하고 반응 온도를 73 ℃까지 2 시간에 걸쳐서 상승시키면서 반응시켰다. 그리고 여기에 이온교환수 70 중량부, 올레인산나트륨 0.4 중량부, 메틸메타크릴레이트 35.92 중량부, 스티렌 13.58 중량부, 아크릴로니트릴 12 중량부, 3급 도데실메르캅탄 0.25 중량부, 피로인산나트륨 0.048 중량부, 텍스트로즈 0.012 중량부, 황산제1 철 0.001 중량부, 큐멘하이드로 퍼옥사이드 0.10 중량부의 혼합 유화 용액을 4 시간 동안 연속 투여한 후 다시 76 ℃로 승온하여 1 시간 동안 숙성시키고 반응을 종료 시켰다.

이때 중합전환율은 99.8 % 였고, 고형 응고분은 0.12 %였다. 이 라텍스를 염화칼슘 수용액으로 응고시키고 세척한 다음 분말을 얻었다.

실시예 2

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되 조성비를 표 1의 실시예 1 대신 실시예 2의 조성비로 제조하였다.

비교예 1-5

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되 조성비를 표 1의 실시예 1 대신 비교예 1-5의 조성비로 제조하였다.

비교예 6

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되 조성비를 표 1의 실시예 1 대신 비교예 6의 조성비로 제조하였고 이때 사용된 대구경 고무 라텍스는 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

대구경 고무 라텍스 제조(직접중합법)

질소 치환된 중합반응기(오토클레이브)에 이온교환수 83 중량부, 1,3-부타디엔 100 중량부, 유화제로 로진산 칼륨염 1.2 중량부, 올레인산 포타슘염 1.5 중량부, 전해질로 탄산나트륨(Na_2CO_3) 0.7중량부, 탄산수소칼륨(KHCO_3) 0.8 중량부, 분자량조절제로 3급 도데실메르캡탄(TDDM) 0.3 중량부를 일괄투여하고 반응온도를 65 ℃로 승온한 다음 개시제로 과황산칼륨 0.3 중량부를 일괄 투여하여 반응을 개시시키고 45 시간 동안 85 ℃로 연속적으로 반응온도를 올린 후 반응을 종료하고 얻어진 고무 라텍스를 분석하였다.

분석 결과 얻어진 고무 라텍스의 입경은 3000 Å이었고 젤 함량은 65 %, 팽윤지수는 31이었다.

사용예

사용예 1

상기 실시예 1에서 제조된 그라프트 공중합체 100 중량부에 황제 0.1 중량부, 산화방지제 0.2 중량부를 투여하여 210 °C의 실린더 온도에서 2축 압출 혼련기를 사용하여 펠렛 형태로 제조하였다. 이 펠렛으로 사출하여 시편을 제조하고 물성을 측정하여 표 2에 나타내었다.

사용예 2-8

사용예 1과 동일한 방법으로 사용하되 그라프트 공중합체로 실시예 1 대신 실시예 2 또는 비교예 1-6에서 제조된 분말을 사용하였다. 그 결과는 표 2에 나타내었다.

【표 1】

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
1st 반응								
이온교환수	90	100	99	91	96	92	90	95
소구경 고무 라텍스	8	3	1	4	6	14	·	4
대구경 고무 라텍스	10	9	9	8	10	·	14	10 (직접법)
올레인산나트륨	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
메틸메타크릴레이트	11.98	·	·	15.8	·	·	14.38	19.2
스티렌	4.52	·	·	3.7	·	·	5.63	7.47
아크릴로니트릴	4	·	·	2.5	·	·	2.5	2
3급 도데실메르캡탄	0.2	·	·	0.2	·	·	0.2	0.2
피로인산나트륨	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048
텍스트로즈	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
황산제1 철	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
큐멘하이드로 퍼옥사이드	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
투여방법	일괄 투여	일괄 투여	일괄 투여	일괄 투여	일괄 투여	일괄 투여	일괄 투여	일괄 투여
반응시간	2시간	-	-	2시간	-	-	2시간	2시간
2nd 반응								
이온교환수	70	60	61	69	64	65	70	65
올레인산나트륨	0.4	0.4	0.35	0.42	0.5	0.5	0.4	0.5
메틸메타크릴레이트	35.92	62.13	64.8	47.4	49.68	57.6	43.12	38.4
스티렌	13.58	22.87	25.2	11.1	26.32	22.4	16.88	14.93
아크릴로니트릴	12	3	·	7.5	8	6	7.5	4
3급 도데실메르캡탄	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
피로인산나트륨	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048
텍스트로즈	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
황산제1 철	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
큐멘하이드로 퍼옥사이드	0.1	0.11	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
투여방법	연속 투여	연속 투여	연속 투여	연속 투여	연속 투여	연속 투여	연속 투여	연속 투여
반응시간	4시간	6시간	6시간	4시간	6시간	6시간	4시간	4시간
중합전환율(%)	99.8	99.0	99.7	99.7	99.5	99.5	99.3	99.8
고형응고분(%)	0.12	0.10	0.10	0.10	0.15	0.10	0.10	0.10

【표 2】

	사용예 1	사용예 2	사용예 3	사용예 4	사용예 5	사용예 6	사용예 7	사용예 8
그라프트공중합체	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
-notch 아이조드 충격 강도 ASTM. D - 256	16	11	7	10	14	3	13	13
유동지수 ASTM. D - 1238	14	22	25	22	16	16	18	19
Haze value ASTM. D - 1003	3.5	3	3.9	20	24	2.4	8.8	11.2
내약품성(에탄올 용액) (14일간 방치후)	매우 우수	우수	열세	우수	우수	우수	우수	우수

【발명의 효과】

본 발명의 열가소성 투명 수지는 소구경 및 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 혼합물을 사용하고, 도입되는 각 성분들의 함량을 조절하여 폴리부타디엔의 굴절률과 여기에 그라프팅 되는 메타크릴산 또는 아크릴산 알킬에스테르, 방향족비닐, 비닐시안 혼합물의 굴절률을 최적화 하여 내충격성, 내약품성, 가공성 등이 우수하고 투명성이 극히 우수하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 3-15 중량부, 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 5-25 중량부, 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 40-70 중량부, 방향족비닐 화합물 15-30 중량부, 비닐시안 화합물 1-20 중량부를 포함하는 열가소성 투명 수지 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

유화제 0.2-0.6 중량부, 분자량조절제 0.2-0.6 중량부 및 중합개시제 0.05-0.3 중량부를 추가로 포함하는 열가소성 투명 수지 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스는 평균 입경이 600-1500 Å이고 겔 함량이 70-95 %이며 팽윤지수가 12-30인 열가소성 투명 수지 조성물.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스는 평균 입경이 2600-5000 Å이고 겔 함량이 70-95 %이며 팽윤지수가 12 - 30인 열가소성 투명 수지 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 및 아크릴산 알킬에스테르 화합물이 메틸메타크릴레이트인 열가소성 투명 수지 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 방향족비닐 화합물이 스티렌, α -메틸스티렌, *o*-에틸스티렌 *p*-에틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군에서 선택되는 열가소성 투명 수지 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 비닐시안 화합물이 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 에타크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 열가소성 투명 수지 조성물.

【청구항 8】

a) 부타디엔을 중합개시제를 사용하여, 55-70 °C에서 반응시켜 평균 입경이 600-1500 Å이고, 겔 함량이 70-95 %이며 팽윤지수가 12-30인 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스를 제조하는 단계;

b) 상기 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 입자를 비대화시켜 입경이 2600-5000 Å이고, 겔 함량이 70-95 %이며 팽윤지수가 12-30인 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스를 제조하는 단계; 및

c) 상기 단계 a)에서 제조된 소구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 3-15 중량부, 상기 단계 b)에서 제조된 대구경 폴리부타디엔 고무 라텍스 5-25 중량부, 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 40-70 중량부, 방향족

비닐 화합물 15-30 중량부, 비닐시안 화합물 1-20 중량부를 연속 또는 분할 투여하여 65-80 ℃에서 그래프트 공중합시키는 단계

를 포함하는 열가소성 투명 수지의 제조 방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 및 아크릴산 알킬에스테르 화합물은 메틸메타크릴레이트인 열가소성 투명 수지의 제조 방법.

【청구항 10】

제8항에 있어서,

상기 방향족비닐 화합물이 스티렌, α -메틸스티렌, o-에틸스티렌, p-에틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군에서 선택되는 열가소성 투명 수지의 제조 방법.

【청구항 11】

제8항에 있어서,

상기 비닐시안 화합물이 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 에타크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 열가소성 투명 수지의 제조 방법.

【청구항 12】

제8항에 있어서,

상기 단계 c)에서 폴리부타디엔 고무 라텍스를 제외한 화합물의 전체 굴절률이 1.510-1.526인 열가소성 투명 수지의 제조 방법.

THIS PAGE **BLANK** (USPTO)